PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 77/14, 77/20, 77/58, C08K 3/36,

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/52964

A3

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

21. Oktober 1999 (21.10.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/02396

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. April 1999 (08.04.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 16 136.0

DE 9. April 1998 (09.04.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; Gräffstrasse 28, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).
- (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe-20. Januar 2000 (20.01.00)

(54) Title: NANOSTRUCTURED FORMS AND LAYERS AND METHOD FOR PRODUCING THEM USING STABLE WA-TER-SOLUBLE PRECURSORS

(54) Bezeichnung: NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN UND DEREN HERSTELLUNG ÜBER STABILE WASSERLÖSLICHE VORSTUFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a composition for preparing nanostructured forms and layers, consisting of bringing an aqueous and/or alcoholic sol of a compound of an element selected from silicon and the main and sub-group metals into contact with species which have hydrolyzable alkoxy groups and which include at least one organically modified alkoxysilane or a precondensate derived therefrom, in conditions which lead to the (further) hydrolysis of the species and then removing any alcohol which has formed or which may optionally have been present originally. The invention is characterized in that enough alcohol is removed to leave a residual amount of not more than 20 wt.% in the composition.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die Kontaktierung eines wässrigen und/oder alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan oder ein davon abgeleitetes Vorkondensat enschliessen, unter Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschliessende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, dass der Restalkohol-Gehalt in der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-% ausmacht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Inter anal Application No
PCT/EP 99/02396

A. CLASSII	FICATION OF SUBJECT MATTER C08G77/14 C08G77/20 C08G7	7/58 C08K3/36		
IPC 0	C00d///14 C00d///20 C00d/	7730 COOK3730		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	·	
	SEARCHED			
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classif C08G C08K	ication symbols)		
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent th	hat such documents are included in the fields sea	arched	
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	a base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.	
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., Lon AN 85-265863	ndon, GB;	1,2,4-15	
	XP002115369 & JP 60 177079 A (TOSHIBA), 11 September 1985 (1985-09-11) abstract	ļ		
X	EP 0 486 469 A (PPG INDUSTRIES 20 May 1992 (1992-05-20) example 2	;)	1,2,4-15	
X	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES 13 April 1988 (1988-04-13) example 7	5)	1,2,4-15	
		-/		
]	,		
χ Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed i	in annex.	
° Special or	ategories of oited documents :	"T" later document published after the inte	rnational filing date	
consi	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention		
filing of "L" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
citatio	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an indocument is combined with one or more than the combined with the combine	ventive step when the ore other such docu-	
"P" docum	means nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	ments, such combination being obvious in the art. "&" document member of the same patent		
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report	
3	30 September 1999	1 0. 12. 1	999	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	LENTZ, C		

Inter onal Application No
PCT/EP 99/02396

		PC1/EP 99/02390		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Nelevant to claim No.		
X, P	WO 98 40444 A (THE WALMAN OPTICAL CO) 17 September 1998 (1998-09-17) examples 1,2	1,2,4-15		

International application No.
PCT/EP 99/02396

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	rnational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See Additional Matter PCT/ISA/210
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. X	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-15
Remar	k on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.
1	

PCT/EP 99/02396

1. Claims Nos. 1-15

Claims Nos. 1-14: Method for producing a composition, whereby sol is contacted with organoalkoxysilane and alcohol is subsequently removed.

Formally seen, second object, Claim No. 15:

Composition for preparing nanostructured forms and layers. (Obtained according to the method in accordance with any of Claims Nos. 1-14.) "Obtainable is, however, not imperative. A completely different composition can also be laid claim to. In addition, a possible use is also indicated "for the preparation", but is not imperative. "Suited for the preparation" should have been written. Thus, a "composition" is laid claim to without any limitation or characterization. Since this claim can be easily modified, it was regarded as part of the first object.

2. Claims Nos. 16-19

Claims Nos. 16-17: Method for producing nanostructured forms and substrates provided with nanostructured layers.

Claims Nos. 18-19: Nanostructured forms and substrates provided with nanostructured layers or the use of these.

Since Claim No. 18 can be easily modified, these two objects were regarded as only one.

information on patent family members

PCT/EP 99/02396

	itent document I in search report		Publication date		'atent family member(s)	Publication d ate
JP	60177079	Α	11-09-1985	NONE		
EP	486469	Α	20-05-1992	AU	596702 B	10-05-199
				AU	7932087 A	21-04-198
				CN	1079972 A	29-12-199
				DE	3751856 D	14-08-199
				DE	3751856 T	13-02-199
				DE	3786864 A	09-09-199
				DE EP	3786864 T 0263428 A	24-02-199 13-04-198
				ES	0263428 A 2059338 T	16-11-199
				ES	2091955 T	16-11-199
				JP	6055925 B	27-07-199
				JР	63123838 A	27-05-198
				ŪŠ	5231156 A	27-07-199
				YU	182387 A	28-02-198
EP	263428	Α	13-04-1988	US	4753827 A	28-06-198
				US	4799963 A	24-01-1989
				US	4754012 A	28-06-198
				US	4731264 A	15-03-198
				US	4814017 A	21-03-198
				AU AU	596702 B 7932087 A	10-05-199 21 - 04-198
				DE	3786864 A	09-09-199
				DE	3786864 T	24-02-199
				ES	2059338 T	16-11-199
				ĴΡ	6055925 B	27-07-199
				JР	63123838 A	27-05-198
				YU	182387 A	28-02-198
				CN	1079972 A	29-12-199
				DE	3751856 D	14-08-199
				DE	3751856 T	13-02-199
				EP	0486469 A	20-05-199
				ES US	2091955 T 5231156 A	16-11-199 27-07-199
					2521130 H	
WO	9840444	Α	17-09-1998	US	5789082 A	04-08-1998
				AU	6690098 A	29-09-199

PC1, ¿P 99/02396

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 6 C08G77/14 C08G77/20 C08G

C08G77/58

C08K3/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 CO8G CO8K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

	C.	ALS WESENTLICH	ANGESEHENE UNTER	RLAGEN
--	----	----------------	------------------	--------

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-265863 XP002115369 & JP 60 177079 A (TOSHIBA), 11. September 1985 (1985-09-11) Zusammenfassung	1,2,4-15
X	EP 0 486 469 A (PPG INDUSTRIES) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Beispiel 2	1,2,4-15
X	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES) 13. April 1988 (1988-04-13) Beispiel 7	1,2,4-15

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
	entnehmen

- X Siehe Anhang Patentfamilie
- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausoeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
 dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeidedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden
- Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Ver\u00f6ffentlichung mit einer oder mehreren anderen Ver\u00f6ffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung f\u00fcr einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1 0. 12. 1999

30. September 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bevollmächtigter Bediensteter

LENTZ, C

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02396

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLIC		lo Rote Anomurat Ata
ategorie° Bezeichnung der Veröf	fentlichung, sowert erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tei	le Betr. Anspruch Nr.
,P WO 98 4044 17. Septem Beispiele	4 A (THE WALMAN OPTICAL CO) ber 1998 (1998-09-17) 1,2	1,2,4-15

4

Int Intionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02396

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf B	att 1)
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:	
Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich	
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich	
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.	
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)	
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:	
sieh weitere angaben PCT/ISA/210	
1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.	
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.	
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.	
4. X Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: 1-15	
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.	

PCT/ISA/ 210

1. Ansprüche: 1-15

Ansprüchen 1-14: Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung wobei Sol kontaktiert wird mot Organoalkoxysilan, anschliessend wird Alkohol entfernt.

Formal gesehen, zweiter Gegenstand, Anspruch 15:
Zusammensetzung für die Bereitstellung von
nanostrukturierten Formkörpern und Schichten. (Erhältlich
gemäss dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1-14.
"Erhältlich ist aber nicht zwingend, es kann auch eine
völlig andere Zusammensetzung beansprucht werden. Ausserdem
bezeichnet "für die Bereitstellung" auch eine mögliche
Verwendung, ist aber nicht zwingend. Es sollte "geeignet für
die Bereitstellung" geschrieben werden. Somit wird eine
"Zusammensetzung" beansprucht, ohne jede Begrenzung oder
Karakterisierung. Da dieser Anspruch einfach geändert werden
kann, wurde er jedoch als Teil der ersten Gegenstand
betrachtet.

2. Ansprüche: 16-19

Ansprüche 16-17:Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substraten.

Ansprüche 18-19: Nanostrukturierte Formkörper und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substrate bzw. die Verwendung dieser.

Da Anspruch 18 einfach geändert werden kann, wurde diese zwei Gegenstände als nur einen betrachtet.

Angaben zu Veröffentlichung ... e zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PC1, P 99/02396

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 60177079 A	11-09-1985	KEINE	
EP 486469 A	20-05-1992	AU 596702 B AU 7932087 A CN 1079972 A DE 3751856 D DE 3751856 T DE 3786864 A DE 3786864 T EP 0263428 A ES 2059338 T ES 2091955 T JP 6055925 B JP 63123838 A US 5231156 A YU 182387 A	10-05-1990 21-04-1988 29-12-1993 14-08-1996 13-02-1997 09-09-1993 24-02-1994 13-04-1988 16-11-1994 16-11-1996 27-07-1994 27-05-1988 27-07-1993 28-02-1989
EP 263428 A	13-04-1988	US 4753827 A US 4799963 A US 4754012 A US 4731264 A US 4814017 A AU 596702 B AU 7932087 A DE 3786864 A DE 3786864 T ES 2059338 T JP 6055925 B JP 63123838 A YU 182387 A CN 1079972 A DE 3751856 D DE 3751856 T EP 0486469 A ES 2091955 T US 5231156 A	28-06-1988 24-01-1989 28-06-1988 15-03-1988 21-03-1989 10-05-1990 21-04-1988 09-09-1993 24-02-1994 16-11-1994 27-07-1994 27-05-1988 28-02-1989 29-12-1993 14-08-1996 13-02-1997 20-05-1992 16-11-1996 27-07-1993
WO 9840444 A	17-09-1998	US 5789082 A AU 6690098 A	04-08-1998 29-09-1998